

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-084264

(43)Date of publication of application : 19.03.2003

(51)Int.Cl.

G02F 1/1333

B32B 9/00

(21)Application number : 2001-274832

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 11.09.2001

(72)Inventor : FURUKAWA SADAFUMI

SHIBAHARA SUMIO

KUBO HIDEKI

UMEDA HIDEO

TANAKA JUNJI

YAGATA KAZUHIKO

## (54) PLASTIC SUBSTRATE FOR REFLECTIVE LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a plastic substrate for a reflective liquid crystal display element excellent in chemical resistance, heat resistance and dimensional stability and additionally in surface smoothness and a barrier property to water vapor and oxygen.

**SOLUTION:** The plastic substrate for the reflective liquid crystal display element has smoothness improving layers (b) composed of a cyanate resin with 3-50  $\mu\text{m}$  thickness on both surfaces of a base substrate (a), consisting of a pre-preg prepared by impregnating glass cloth with a resin composition containing the cyanate resin, drying and heat molding, with 50-500  $\mu\text{m}$  thickness, has a protective layer (c) against a mixture of hydrofluoric acid and nitric acid composed of an acyclic epoxy resin with 2-15  $\mu\text{m}$  thickness on one surface thereof and has a water vapor barrier layer (d) composed of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  or  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with 300-1,000  $\text{\AA}$  thickness and the protective layer (c) against the hydrofluoric nitric acid on the other surface.

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

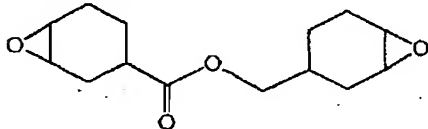
[Claim(s)]

[Claim 1]. Carried out hot forming of the prepreg which made glass fabrics impregnate with and dry a resin composition containing cyanate resin. It has a smooth nature improvement layer (b) which becomes 50-500-micrometer-thick both sides of a base board (a) from 3-50-micrometer-thick cyanate resin. It has a FUTSU-proof nitric acid protective layer (c) by with a thickness [ 2-15micro ] cycloaliphatic epoxy resin on the one side, A plastic plate for high-reflective-liquid-crystal display devices which has a steam barrier layer (d) which becomes a confrontation from 300-1000-A-thick  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  or  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , and said FUTSU-proof nitric acid protective layer (c).

[Claim 2]The plastic plate for high-reflective-liquid-crystal display devices according to claim 1 in which said cyanate resin is novolac type cyanate resin.

[Claim 3]The plastic plate for high-reflective-liquid-crystal display devices according to claim 1 or 2 containing an inorganic filler which becomes a resin composition containing said cyanate resin from spherical fused silica with a mean particle diameter of 2 micrometers or less [Claim 4]claims 1-3, wherein said cycloaliphatic epoxy resin is cycloaliphatic epoxy resin shown by a general formula (1) — a plastic plate for high-reflective-liquid-crystal display devices any or given in 1 paragraph.

[Formula 1]



(1)

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]Rigidity, chemical resistance, heat resistance, and dimensional stability of this invention are good, and it is related to the plastic plate for high-reflective-liquid-crystal display devices excellent in the barrier property and surface smoothness over a steam, oxygen, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, a liquid crystal display element has an advanced demand of thin-film-izing, a weight saving, enlargement, arbitrary shape-izing, curved surface display correspondence, etc. Especially about a portable device, a weight saving and high durability are required strongly, the liquid crystal display panel which changes to the conventional glass substrate and uses a plastic as a substrate is proposed as these use is expanded, for example, it is proposed by JP,10-77321,A. However, the further high speed response nature is recently required with color animation of a liquid crystal, and the demand of TFT is increasing. However, the actual condition is that the glass substrate is still used for the liquid crystal display substrate for TFT from problems, such as a dimensional change by repetition of being exposed to an elevated temperature by the manufacturing process, and etching and a washing process and a drying process. On the other hand, the high-reflective-liquid-crystal display device attracts attention from a viewpoint of low power consumption in recent years.

Examination of plastic-izing of a substrate is advanced after all.

For example, using for a high-reflective-liquid-crystal display substrate the base board containing the fiber cloths with which it was impregnated with resin, such as a glass epoxy base board, in JP,11-2812,A is shown. However, in order to use for the substrate for TFT-liquid-crystal display devices, in addition, heat resistance is insufficient, the wave by fiber cloths was reflected also in the surface, and the smooth nature demanded as a display device was not obtained.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide the plastic plate for high-reflective-liquid-crystal display devices which was excellent in the barrier property to surface smoothness and a steam, and oxygen in addition to chemical resistance, heat resistance, and dimensional stability.

[0004]

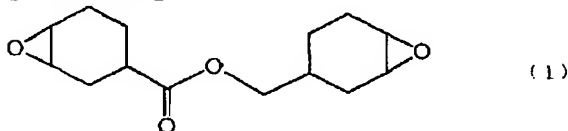
[Means for Solving the Problem]. Namely, this invention carried out hot forming of the prepreg which made glass fabrics impregnate with and dry a resin composition containing (1) cyanate resin. It has a smooth nature improvement layer (b) which becomes 50-500-micrometer-thick both sides of a base board (a) from 10-15-micrometer-thick cyanate resin, It has a FUTSU-proof nitric acid protective layer (c) by with a thickness [ 2-15micro ] cycloaliphatic epoxy resin on the one side, A plastic plate for high-reflective-liquid-crystal display devices which has a steam barrier layer (d) which becomes a confrontation from 300-1000-A-thick Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and said FUTSU-proof nitric acid protective layer (c).

(2) A plastic plate for high-reflective-liquid-crystal display devices of (1) said whose cyanate resin is novolac type cyanate resin.

(3) Said cyanate resin. a plastic plate for high-reflective-liquid-crystal display devices of (1) containing an inorganic filler which becomes an included resin composition from spherical fused silica with a mean particle diameter of 2 micrometers or less, or (2) (4) — said cycloaliphatic epoxy resin that it is cycloaliphatic epoxy resin shown by a general formula (1). A plastic plate for high-reflective-liquid-crystal display devices of (1) - (3)

by which it is characterized.

[Formula 2]



It comes out.

[0005]

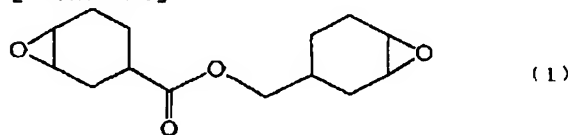
[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail.

Transparency is not required in order to use the base board of <base board (a)> this invention for the high-reflective-liquid-crystal display substrate which does not use the transmitted light. 50-500 micrometers of thickness of this base board are 100-400 micrometers preferably. In less than 50 micrometers, since weight will become large too much if there is a possibility that the rigidity of a substrate may be unmaintainable and it exceeds 1000 micrometers, there is a possibility that the merit of plastic-izing aiming at a weight saving may be lost. the average heat ray expansion coefficient in 50-200 \*\* -it is desirable preferably that it is the range of 0-20 ppm more preferably -5-25 ppm 5-30 ppm. If a mean coefficient of linear expansion is in a mentioned range, a difference with the mean coefficient of linear expansion of the metal used for wiring is small, and when exposed to an elevated temperature, there will be no possibility of producing an open circuit. The base board of this invention impregnates glass fabrics with cyanate resin, can carry out hot forming of the dry prepreg, and can manufacture it. Since heat resistance is high and the coefficient of linear expansion is low as cyanate resin used for this invention, novolac type cyanate resin and/or its prepolymer are preferred. It is obtained by making novolak resin with arbitrary novolac type cyanate resin here, and cyanate-ized reagents, such as halogenation cyanogen, react, and can prepolymer-ize by heating this obtained resin. In order to raise an elastic modulus to the resin composition of this invention, to reduce a coefficient of linear expansion and to reduce absorptivity, an inorganic filler may be used together with resinous principles, such as cyanate resin, and spherical fused silica with a mean particle diameter of 2 micrometers or less can be mentioned as an example of a desirable inorganic bulking agent.

[0006] The smooth nature improvement layer of <smooth nature improvement layer (b)> this invention, 100 nm or less of smooth nature which can improve the wave reflecting the textile of the glass fabrics which a base board has and in which a semiconductor and an insulating layer can be made to form in a vacuum process, surface structure analysis microscope New View 5032 [namely, ] (product made from Zygo Corporation) — view: — it is required in order that the height of the peak of an adjacent fiber-cloths eye when it observes at 1.44 mm x 1.08 mm, and a minimum score may set to 100 nm or less. It is desirable for there to be few differences of a coefficient of linear expansion with a base material layer as the construction material. If the difference of a coefficient of linear expansion with a base material layer is large, by the high temperature change at the time of substrate processing, interlaminar peeling will be started or a smooth nature improvement layer will be cracked. Therefore, the same cyanate resin as the resin specifically used for a base board is the optimal. As for the thickness, it is preferred that it is 3-50 micrometers. 10-30 micrometers is 10-25 micrometers most preferably. Sufficient surface smoothness can be acquired without starting interlaminar peeling, if it is this within the limits. Smoothness is acquired by stiffening the cyanate resin which was inserted into the board etc. which have smooth fields, such as glass, and was coated on the base board.

[0007] The FUTSU-proof nitric acid protective layer (c) of <FUTSU-proof nitric acid protective layer (c)> this invention carries out the duty which protects the steam barrier layer (d) later mentioned from the FUTSU nitric acid used for etching of a semiconductor or an insulator layer, and not exfoliating with a steam barrier layer in heating and a water absorption process is called for. Therefore, the construction material has good cycloaliphatic epoxy resin which is excellent in both FUTSU-proof nitric acid nature and adhesion, and the thickness is 2-15 micrometers. What has the structure shown in a general formula (1) also in cycloaliphatic epoxy resin is preferred.

[Formula 3]



Right above a steam barrier layer (d), laminate this FUTSU-proof nitric acid protective layer (c), and it protects a steam barrier layer directly, and also is laminating also on a smooth nature improvement layer, and is bearing protection of the base board. It is also possible to advance the smoothness of a substrate further by performing the same smoothing as a smooth nature improvement layer (b).

[0008] Since it excels in the barrier property to transparency, a steam, and oxygen as a steam barrier layer (d) used by <steam barrier layer (d)> this invention,  $\text{Si}_4\text{N}_3$  is preferred. When making FUTSU-proof nitric acid nature perfect, at economical efficiency, it is inferior, but  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  may be sufficient. these — the conventional method (a vacuum deposition method and a reactive deposition method.), for example, a physical method Being able to form by the chemical methods (a CVD method, plasma CVD method, a laser CVD method, etc.), such as sputtering process, a reactive-sputtering method, the ion plating method, and the reactant ion plating method, the thickness is 300–1000 Å.

[0009]

[Example] Although an example explains this invention still more concretely below, this invention is not restricted at all by this.

<Production of base board (a)> novolac type cyanate resin (PT60 by Lonza Japan, Inc., number average molecular weight 800) 100 weight section and the amount part of phenol novolak resin (product PR made from Sumitomo DEYUREZU-51714) duplexs are dissolved in methyl ethyl ketone at ordinary temperature, Epoxysilane coupling agent (Nippon Unicar make A-187) 1 weight section and 150 copies of spherical fused silica (product SO-made from ADOMA, Inc. textile 25R mean particle diameter of 0.5 micrometer) were added, and it stirred for 10 minutes using the high-speed-stirring machine. Glass fabrics (200 micrometers in thickness, the Nitto Boseki make, WEA-7628) were impregnated, the prepared varnish was dried with a 120 °C heating furnace for 2 minutes, and varnish solid content (ingredient which resin and silica occupy in prepreg) obtained about 50% of prepreg. The stainless plate of the two-sheet pile and the mirror plane which carried out releasing treatment was used as the corrosion plate for this prepreg, heat pressure molding was performed at pressure 4 MPa and the temperature of 220 °C for 1 hour, and the base board was obtained by carrying out postcure with a 250 °C dryer for bottom 1 hour of a nitrogen atmosphere.

[0010] The coat of what dissolved <lamination of smooth nature improvement layer (b)> novolac type cyanate resin (PT30 by Lonza Japan, Inc.) 100 weight section and the amount part of phenol novolak resin (product PR made from Sumitomo DEYUREZU-51714) duplexs at 60 °C is carried out to both sides of said base board (a). The smooth nature improvement layer of 20 micrometers of one side was formed by putting and carrying out heat cure with the glass plate which carried out releasing treatment.

[0011] To the <membrane formation of steam barrier layer (d)> pan, RF sputtering technique was used for one side, and the steam barrier layer (d) was formed with the 5 oxidation tantalum target. The film formation condition was lengthened to initial degree-of-vacuum  $5 \times 10^{-6}$  Torr, set Ar partial pressure as  $2 \times 10^{-4}$  Torr, and formed membranes in thickness of 400 Å.

At the <lamination of FUTSU-proof nitric acid protective layer (c)> last, by solid content conversion, to alicyclic epoxy (die cell company make: SEROKI side 2021P) 100 weight section Hardening agent bisphenol S (die cell company make: prototype EX-1 (B)) 3 weight section, Added 0.5 weight sections and one weight section of surface-active agents F-474 (made by Dainippon Ink), it was made to dissolve in 2-butoxyethanol, and dip coating of the cation catalyst (die cell company make: prototype EX-1 (A)) was carried out at 0.5 micrometer in thickness. After carrying out precure of this for 30 minutes, it was made to heat-harden 200 °C 170 °C for 2 hours, and the plastic plate for high-reflective-liquid-crystal display devices of this invention was obtained.

[0012] DMSO-proof [ <evaluation> (1) ] nature: After immersing the sample in 60 °C dimethyl sulfoxide (DMSO) and neglecting it for 15 minutes, the sample was taken out and appearance was observed visually.

(2) NMP-proof nature: After immersing the sample in 23 °C N-methyl-pyrrolidone (NMP) and neglecting it for 20 minutes, the sample was taken out and appearance was observed visually.

(3) Liquid crystallinity-proof: After hanging down one drop of ZIL-4792 by Merck Co. on the surface of the sample and neglecting it in 150 °C oven for 1 hour, the sample was taken out and appearance was observed visually.

(4) Cycle test : cycle processing which makes desiccation 80 °C of pure water voile 30 minutes with one cycle for 200 °C 30 minutes was performed 3 times, and appearance change of an inorganic film was observed with 100 times as many optical microscopes.

(5) Barrier property : measure the barrier property to 40 \*\* and a 90% steam using Mocon moisture-vapor-transmission measuring instrument PERMATRAN-W3/31MG.

(6) FUTSU-proof nitric acid nature: a sheet surface — 50% fluoric acid solution: — one drop of FUTSU nitric acid prepared so that a nitric acid solution might be set to 1:5 70% was dropped at both sides, and the surface state was observed for temperature after 20-hour neglect at 25 \*\*.

Mean coefficient of linear expansion : (7) The TMA/SS 120C type heat stress distortion-measurement device by a SEIKO electronic company is used. After raising temperature from a room temperature to (heat-deflection-temperature-20 \*\*) and holding it for 20 minutes at a rate of 5 \*\* in the bottom of existence of nitrogen, and 1 minute, temperature was cooled to the room temperature at a rate of 5 \*\*, and it was made to hold at a room temperature for 5 minutes in 1 minute. Then, again, temperature was raised at a rate of 5 \*\* in 1 minute, and the value at the time of 50 \*\* - 200 \*\* was measured and calculated.

(8) Storage modulus : the test piece (10 mm x 60 mm) was started, temperature up was carried out by a part for 3 \*\*/using dynamic viscoelasticity measuring device DMA983 by TA instrument company, and it asked for the storage modulus in 200 \*\*.

(9) Modification of curvature, bending, etc. : after making silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) form by a thickness of 3000 Å by sputtering and returning it on a substrate at ordinary temperature, it installed in the surface plate and curvature was observed.

Resistance : (10) By a thickness of 3000 Å, make aluminum form by sputtering on a substrate, and by the photolithograph method. An imitation circuit pattern 10 micrometers in width and 30 mm in length is made to form, golden 2000\*\* \*\* carried out sputtering to the portion of 5 mm of pattern both ends, and the electrode for resistance measurement of 5 mm\*\* was made to form. The resistance between the both ends at this time was measured as  $R_0$ . It continued, the metal mask which has an opening of 10 mm\*\* was allocated in the center section of the circuit pattern, and each class of SiN (2000Å) / amorphous silicon (500Å) / SiN (2000Å) was made to form by the continuation CVD. The resistance between both ends when it returns to ordinary temperature was measured again, and it was considered as  $R_1$ . After putting into 200 \*\* oven for 1 hour, the resistance between both ends when it returns to ordinary temperature was made into  $R_2$ .

(11) surface smoothness: — surface structure analysis microscope New View 5032 (product made from Zygo Corporation) — view: — observe at 1.44 mm x 1.08 mm, and measure the height of the adjacent peak of a fiber-cloths eye and minimum score.

[0013] Each evaluation in an example is shown.

(1) NMP-proof [ DMSO/-proof /-:change-less (2) ] nature: — liquid crystallinity-proof [ change-less (3) ]: — change-less (4) cycle test: — a crack etc. are unusual — it carried out, and it is before and after (5) barrier-property:processing, and 0.05 g/m<sup>2</sup> of day and change were not accepted.

(6) FUTSU-proof nitric acid nature : as for change of a crack etc., both sides were not accepted.

(7) Mean coefficient of linear expansion : it was as good as 12 ppm.

(8) Storage modulus : 20GPa and a very upright value were shown.

(9) Modification of curvature, bending, etc. : it was as good as 1 mm or less.

(10) Resistance :  $R_1/R_0=1.01$ ,  $R_2/R_0=1.01$ , and change were not accepted.

(11) Surface smoothness : the height of the peak and a minimum score was as good as 50 nm.

From the above result, this invention showed the suitable performance as a plastic plate for high-reflective-liquid-crystal display devices.

[0014]

[Effect of the Invention] Since it is proud of the performance outstanding also to which item of oxygen, steam barrier property, dimensional stability, rigidity, and surface smoothness in addition to chemical resistance and heat resistance, the base board structure of this invention can be used conveniently for the plastic plate for high-reflective-liquid-crystal display devices.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-84264

(P2003-84264A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 2 F 1/1333  
B 3 2 B 9/00

識別記号

5 0 0

F I

G 0 2 F 1/1333  
B 3 2 B 9/00

テマコード<sup>\*</sup>(参考)

5 0 0 2 H 0 9 0  
A 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-274832(P2001-274832)

(22) 出願日 平成13年9月11日(2001.9.11)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社  
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 古川 禎史

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

(72) 発明者 柴原 澄夫

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

(72) 発明者 窪 英樹

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射型液晶表示素子用プラスチック基板。

(57) 【要約】

【課題】 耐薬品性、耐熱性、寸法安定性に加え、表面平滑性および水蒸気、酸素に対するバリア性の優れた反射型液晶表示素子用プラスチック基板を提供する。

【解決手段】 シアネート樹脂を含む樹脂組成物をガラスクロスに含浸・乾燥させたプリプレグを加熱成形させた、厚みが50～500μmのベース基板(a)の両面に厚みが3～50μmであるシアネート樹脂からなる平滑性改良層(b)を有し、その片面に厚さ2～15μmの脂環式エポキシ樹脂による耐フッ硝酸保護層(c)を有し、対面には厚みが300～1000ÅのTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>またはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>からなる水蒸気バリア層(d)と前記耐フッ硝酸保護層(c)とを有する反射型液晶表示素子用プラスチック基板。

## 【特許請求の範囲】

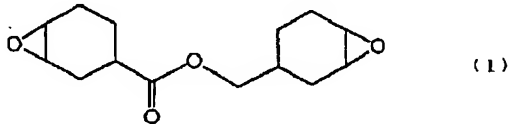
【請求項1】 シアネート樹脂を含む樹脂組成物をガラスクロスに含浸・乾燥させたブリブレグを加熱成形させた、厚みが50～500 $\mu$ mのベース基板(a)の両面に厚みが3～50 $\mu$ mであるシアネート樹脂からなる平滑性改良層(b)を有し、その片面に厚さ2～15 $\mu$ mの脂環式エポキシ樹脂による耐フッ硝酸保護層(c)を有し、対面には厚みが300～1000ÅのTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>またはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>からなる水蒸気バリア層(d)と前記耐フッ硝酸保護層(c)とを有する反射型液晶表示素子用プラスチック基板。

【請求項2】 前記シアネート樹脂がノボラック型シアネート樹脂である請求項1記載の反射型液晶表示素子用プラスチック基板。

【請求項3】 前記シアネート樹脂を含む樹脂組成物に平均粒径2 $\mu$ m以下の球状溶融シリカからなる無機充填材を含むことを特徴とする請求項1または2記載の反射型液晶表示素子用プラスチック基板

【請求項4】 前記脂環式エポキシ樹脂が一般式(1)で示される脂環式エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1～3何れか一項記載の反射型液晶表示素子用プラスチック基板。

## 【化1】



## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、剛性、耐薬品性、耐熱性および寸法安定性が良好であり、かつ水蒸気、酸素などに対するバリア性および表面平滑性に優れた反射型液晶表示素子用プラスチック基板に係るものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、液晶表示素子は薄膜化、軽量化、大型化、任意の形状化、曲面表示対応などの高度な要求がある。特に、携帯機器については軽量化、高耐久性が強く要求され、これらの利用が拡大されるにつれて従来のガラス基板に変わりプラスチックを基板とする液晶表示パネルが提案され、例えば特開平10-77321号に提案されている。しかし、最近になって液晶のカラー動画化に伴いさらなる高速応答性が要求され、TFTの需要が高まりつつある。しかし、TFT用液晶表示基板にはその製造プロセスで高温にさらされることと、エッチング・洗浄工程と乾燥工程の繰り返しによる寸法変化等の問題から、依然としてガラス基板が使われているのが現状である。一方、反射型液晶表示素子は、低消費電力の観点から近年注目されており、やはり基板のプラスチック

チック化の検討が進められている。例えば、特開平11-2812号公報においてはガラスエポキシベース基板等の樹脂が含浸した繊維布を含むベース基板を反射型液晶表示基板に用いることが示されている。しかしながら、TFT液晶表示素子用基板に用いるためにはなお耐熱性が不十分であり、繊維布によるうねりが表面にも反映され、表示素子として要求される平滑性が得られなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐薬品性、耐熱性、寸法安定性に加え、表面平滑性および水蒸気、酸素に対するバリア性の優れた反射型液晶表示素子用プラスチック基板を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

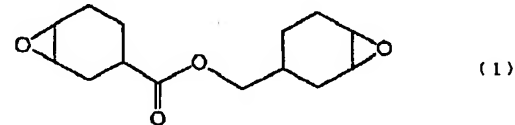
(1) シアネート樹脂を含む樹脂組成物をガラスクロスに含浸・乾燥させたブリブレグを加熱成形させた、厚みが50～500 $\mu$ mのベース基板(a)の両面に厚みが10～15 $\mu$ mであるシアネート樹脂からなる平滑性改良層(b)を有し、その片面に厚さ2～15 $\mu$ mの脂環式エポキシ樹脂による耐フッ硝酸保護層(c)を有し、対面には厚みが300～1000ÅのTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>またはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>からなる水蒸気バリア層(d)と前記耐フッ硝酸保護層(c)とを有する反射型液晶表示素子用プラスチック基板。

(2) 前記シアネート樹脂がノボラック型シアネート樹脂である(1)の反射型液晶表示素子用プラスチック基板。

(3) 前記シアネート樹脂を含む樹脂組成物に平均粒径2 $\mu$ m以下の球状溶融シリカからなる無機充填材を含むことを特徴とする(1)または(2)の反射型液晶表示素子用プラスチック基板

(4) 前記脂環式エポキシ樹脂が一般式(1)で示される脂環式エポキシ樹脂であることを特徴とする(1)～(3)の反射型液晶表示素子用プラスチック基板。

## 【化2】



である。

## 【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。  
 <ベース基板(a)>本発明のベース基板は透過光を使用しない反射型液晶表示基板に用いるため、透明性は要求されない。このベース基板の厚みは、50～500 $\mu$ m、好ましくは100～400 $\mu$ mである。50 $\mu$ m未満では基板の剛性が維持できないおそれがあり、1000 $\mu$ mを超えると重量が大きくなりすぎるため、軽量化

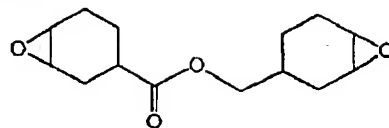


を目的とするプラスチック化のメリットが失われてしまうおそれがある。また、50～200℃での平均熱線膨張係数は-5～30ppm、好ましくは、-5～25ppm、より好ましくは0～20ppmの範囲である事が望ましい。平均線膨張係数が上記範囲内であれば、配線に用いられる金属の平均線膨張係数との差が小さく、高温にさらされたとき断線を生じるおそれがない。本発明のベース基板は、シアネート樹脂をガラスクロスに含浸させ、乾燥したブリブレグを加熱成形して製造することができる。本発明に用いるシアネート樹脂としては、耐熱性が高く線膨張係数が低いことからノボラック型シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマーが好ましい。ここでいうノボラック型シアネート樹脂とは任意のノボラック樹脂と、ハロゲン化シアン等のシアネート化試薬とを反応させることで得られるもので、またこの得られた樹脂を加熱することでプレポリマー化することが出来る。また、本発明の樹脂組成物に対して弾性率を高め、線膨張係数を低下させ、吸水性を低下させるために、シアネート樹脂等の樹脂成分と共に無機充填材を併用しても良く、好ましい無機充填剤の例としては、平均粒径2

μm以下の球状溶融シリカを挙げることができる。  
 【0006】＜平滑性改良層（b）＞本発明の平滑性改良層は、ベース基板が持つガラスクロスの織りを反映したうねりを改善し、半導体や絶縁層を真空プロセスにて形成させることのできる平滑性100nm以下、すなわち表面構造解析顕微鏡New View 5032(Zygo Corporation製)により視野：1.44mm×1.08mmで観察を行った時の隣り合う繊維布目の最高点と最低点との高さが100nm以下とするために必要である。また、その材質としては基材層との線膨張係数の差が少ないことが望ましい。基材層との線膨張係数の差が大きいと基板加工時の高い温度変化により、層間剥離を起こしたり、平滑性改良層に亀裂が生じたりする。したがって、具体的にはベース基板に使用している樹脂と同一のシアネート樹脂が最適である。またその厚みは、3～50μmであることが好ましい。更に好ましくは、10～30μm、最も好ましくは、10～25μmである。この範囲内であれば、層間剥離を起こすことなく、十分な表面平滑性を得ることができる。平面性は、ガラスなどの平滑な面を有する板などに挟んでベース基板上にコーティングしたシアネート樹脂を硬化させることで得られる。

【0007】＜耐フッ硝酸保護層（c）＞本発明の耐フッ硝酸保護層（c）は、半導体や絶縁膜のエッチングに使用されるフッ硝酸から後述する水蒸気バリア層（d）を守る役目をするものであり、また加熱・吸水工程においても水蒸気バリア層と剥離しないことが求められる。したがって、その材質は耐フッ硝酸性および密着性の両方に優れる脂環式エポキシ樹脂が良く、その厚みは2～15μmである。また、脂環式エポキシ樹脂の中でも一般式（1）に示す構造を有するものが好ましい。

【化3】



(1)

この耐フッ硝酸保護層（c）は水蒸気バリア層（d）の直上に積層して直接水蒸気バリア層を保護する他、平滑性改良層の上にも積層することで、ベース基板の保護も担っている。また、平滑性改良層（b）と同様の平滑化を行うことで、基板の平滑度をさらに高度化させる事も可能である。

【0008】＜水蒸気バリア層（d）＞本発明で用いられる水蒸気バリア層（d）としては、透明性、水蒸気および酸素に対するバリア性に優れていることからSi、N<sub>2</sub>が好ましい。また、耐フッ硝酸性を完璧にする上では、経済性では劣るが、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>でも良い。これらは、慣用の方法、例えば、物理的方法（真空蒸着法、反応性蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、イオンプレーティング法、反応性イオンプレーティング法など）、化学的方法（CVD法、プラズマCVD法、レーザーCVD法など）により形成でき、その厚みは300～1000Åである。

【0009】

【実施例】以下に本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明は、これによってなんら制限されるものではない。

＜ベース基板（a）の作製＞ノボラック型シアネート樹脂（ロンザジャパン株式会社製PT60、数平均分子量800）100重量部及びフェノールノボラック樹脂（住友デュレズ製PR-51714）2重量部をメチルエチルケトンに常温で溶解し、エポキシシランカップリング剤（日本ユニカー製A-187）1重量部、球状溶融シリカ（株式会社アドマテックス製SO-25R 平均粒径0.5μm）150部を添加し、高速攪拌機を用いて10分攪拌した。調製したワニスガラスクロス（厚さ200μm、日東紡績製、WEA-7628）に含浸し、120℃の加熱炉で2分乾燥してワニス固形分（ブリブレグ中に樹脂とシリカの占める成分）が約50%のブリブレグを得た。このブリブレグを2枚重ね、離型処理した鏡面のステンレス板を当て板として、圧力4MPa、温度220℃で1時間加熱加圧成形を行い、250℃の乾燥機で窒素雰囲気下1時間後硬化することによってベース基板を得た。

【0010】＜平滑性改良層（b）の積層＞ノボラック型シアネート樹脂（ロンザジャパン株式会社製PT30）100重量部及びフェノールノボラック樹脂（住友デュレズ製PR-51714）2重量部を60℃で溶解したものを前記ベース基板（a）の両面にコートし、離型処理したガラス板で挟み込み加熱硬化させることによ

って片側20 $\mu$ mの平滑性改良層を形成した。

【0011】<水蒸気バリア層(d)の成膜>さらに、片面にRFスパッタ法を用い、五酸化タンタルターゲットにより水蒸気バリア層(d)を成膜した。成膜条件は初期真空度 $5 \times 10^{-6}$  Torrまで引き、Ar分圧を $2 \times 10^{-4}$  Torrに設定し400Åの厚さに成膜した。

<耐フッ硝酸保護層(c)の積層>最後に、固形分換算で脂環式エポキシ(ダイセル社製:セロキサイド2021P)100重量部に対して硬化剤ビスフェノールS(ダイセル社製:試作品EX-1(B))3重量部、カチオン触媒(ダイセル社製:試作品EX-1(A))を0.5重量部、界面活性剤F-474(大日本インキ社製)を1重量部添加し、2-ブトキシエタノールに溶解させ、厚み0.5 $\mu$ mでディップコートした。これを170℃、30分プレキュアさせた後200℃2時間熱硬化させ、本発明の反射型液晶表示素子用プラスチック基板を得た。

【0012】<評価>

(1)耐DMSO性: 60℃のジメチルスルホキシド(DMSO)に試料を浸漬して15分間放置した後、試料を取り出し、目視にて外観を観察した。

(2)耐NMP性: 23℃のN-メチルピロリドン(NMP)に試料を浸漬して20分間放置した後、試料を取り出し、目視にて外観を観察した。

(3)耐液晶性: 試料の表面にメルク社製ZIL-4792を1滴たらし、150℃のオープン中で1時間放置した後、試料を取り出し、目視にて外観を観察した。

(4)サイクルテスト: 純水80℃ボイル30分と200℃30分乾燥を1サイクルとする、サイクル処理を3回行い、無機膜の外観変化を100倍の光学顕微鏡により観察した。

(5)バリア性: モコン社製透湿度測定器PERMATRAN-W3/31MGを用いて、40℃、90%水蒸気に対するバリア性を測定。

(6)耐フッ硝酸性: シート表面に50%フッ酸水溶液:70%硝酸水溶液が1:5となるように調製したフッ硝酸を両面に1滴滴下し、温度を25℃で20時間放置後、表面の状態を観察した。

(7)平均線膨張係数: セイコー電子社製TMA/SS120C型熱応力歪測定装置を用いて、窒素の存在下、1分間に5℃の割合で温度を室温から(熱変形温度-20℃)まで上昇させて20分間保持した後、1分間に5℃の割合で温度を室温まで冷却し5分間室温で保持させた。その後、再度、1分間に5℃の割合で温度を上昇させて、50℃~200℃の時の値を測定して求めた。

(8)貯蔵弾性率: 10mm×60mmのテストピースを切り出し、TAインスツルメント社製動的粘弾性測定装置DMA983を用いて3℃/分で昇温し、200℃での貯蔵弾性率を求めた。

(9)反り、撓み等の変形: 基板上に、窒化シリコン(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)をスパッタリングにより3000Åの厚さで形成させ、常温に戻した後、定盤に設置して反りを観察した。

(10)抵抗値: 基板上に、アルミニウムをスパッタリングにより3000Åの厚さで形成させ、フォトリソグラフィ法により、幅10 $\mu$ m、長さ30mmの模擬配線パターンを形成させ、パターン両端5mmの部分に金2000Åをのスパッタリングして5mm $\square$ の抵抗値測定用電極を形成させた。このときの両端間の抵抗値をR<sub>1</sub>として測定した。つづいて、10mm $\square$ の開口部を有するメタルマスクを配線パターンの中央部に配設し、SiN(2000Å)/アモルファスSi(500Å)/SiN(2000Å)の各層を連続CVDにより形成させた。常温に戻したときの両端間の抵抗値を再度測定し、R<sub>2</sub>とした。さらに、200℃のオープンに1時間入れた後、常温に戻したときの両端間の抵抗値をR<sub>3</sub>とした。

(11)表面平滑性: 表面構造解析顕微鏡New View 5032(Zygo Corporation製)により視野:1.44mm×1.08mmで観察を行い、隣り合った繊維布目の最高点と最低点との高さを測定する。

【0013】実施例における各評価を示す。

(1)耐DMSO: 変化なし

(2)耐NMP性: 変化なし

(3)耐液晶性: 変化なし

(4)サイクルテスト: クラック等の異常なし

(5)バリア性: 処理前後で0.05g/m<sup>2</sup>dayと変化は認められなかった。

(6)耐フッ硝酸性: 両面ともクラック等の変化は認められなかった。

(7)平均線膨張係数: 12ppmと良好であった。

(8)貯蔵弾性率: 20GPaと非常に剛直な値を示した。

(9)反り、撓み等の変形: 1mm以下と良好であった。

(10)抵抗値: R<sub>1</sub>/R<sub>0</sub>=1.01、R<sub>2</sub>/R<sub>0</sub>=1.01と変化は認められなかった。

(11)表面平滑性: 最高点と最低点の高さは50nmと良好であった。

以上の結果から、本発明は反射型液晶表示素子用プラスチック基板として、好適な性能を示した。

【0014】

【発明の効果】本発明のベース基板構成物は、耐薬品性、耐熱性に加え、酸素、水蒸気バリア性、寸法安定性、剛性、表面平滑性の何れの項目に対しても優れた性能を誇ることから、反射型液晶表示素子用プラスチック基板に好適に用いることができる。

## フロントページの続き

(72)発明者 榎田 英雄  
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

(72)発明者 田中 順二  
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

(72)発明者 屋ヶ田 和彦  
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

F ターム(参考) 2H090 JA07 JB03 JC07 JC08 JD11  
JD12 JD14 JD18 LA01  
4F100 AA12E AA17E AA20A AG00A  
AK31A AK31B AK31C AK31K  
AK33 AK53D AK53K AL05A  
BA05 BA07 BA10D BA10E  
CA02 CA23A DE01A DG12A  
DH01A EH66 EJ82A GB41  
JB01D JD04E JJ03 JK01  
JK15B JK15C JL04 YY00A  
YY00B YY00C YY00E